

PCT/JP 00/03664

06.06.00

REC'D 27 JUL 2000

WIPO PCT

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 6月 9日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第162397号

出願人
Applicant (s):

株式会社日本触媒

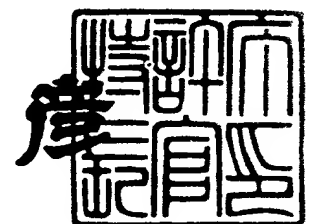
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3052031

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P0039

【提出日】 平成11年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08G 69/10

【発明の名称】 ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体およびその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台 1 丁目 2 5 番地 1 2 株式会社日本触媒内

 【氏名】 安田 信三

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台 1 丁目 2 5 番地 1 2 株式会社日本触媒内

 【氏名】 向山 正治

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100072349

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 八田 幹雄

 【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102912

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱、反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法。

【請求項 2】 該ルイス塩基はアミノ（ $-NH_2$ ）基、イミノ（ $-NH-$ ）基、メルカプト（ $-SH$ ）基及びヒドロキシル（ $-OH$ ）基からなる群より選ばれる少なくとも一の基を有する炭素原子数 1～18 の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素ならびにアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 該溶媒は沸点が $50 \sim 150^\circ C$ でありかつ $20^\circ C$ での比誘電率が 20 以上である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 該溶媒は水である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 ポリスクシンイミド系（共）重合体に対する低沸点かつ高比誘電率の溶媒の重量比が 0.1～1.0 である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれかの方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体およびその新規な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリスクシンイミド系（共）重合体は、その主鎖構造により機械的強度などが高く、このような特性が要求される分野への利用が期待され、さらにイミド環の

開環によって生成するアルパラギン酸主鎖は生分解性を有することから生分解性材料前駆体としても期待されている。具体的な用途としては、例えば、ポリスクシンイミドを加水分解して得られるポリアスパラギン酸は、キレート剤、スケール防止剤、洗浄剤ビルダー、分散剤、保湿剤や肥料用添加剤など様々な用途などが挙げられる。

【0003】

しかしながら、現在一般に得られるポリスクシンイミド系（共）重合体は、分子量が低く、高々6000～7000程度であるため、使用できる用途が限られており、またたとえ利用できたとしても、それほど高い性能が得られない。

【0004】

このため、高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を製造する様々な方法が試みられている。例えば、リン酸、硫酸などの重合触媒の存在下にアスパラギン酸を重縮合させる方法（特開平8-239, 468号公報）、ポリスクシンイミド系（共）重合体にアミノ酸をグラフトさせて高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平9-235, 372号公報）、アスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応物の重縮合系に亜リン酸化合物を用いて高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平9-278, 883号公報）、重合系に所定量の触媒及び重合促進剤を加えて実質的に固相状態で重合し高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平9-302, 088号公報）、およびアスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応物の重縮合系に鎖長延長剤として分子内にオキサゾリン構造を2個以上有する化合物を加えて重合しポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平10-147, 644号公報）等が知られている。

【0005】

しかしながら、上記方法による重（縮）合反応では、工程が煩雑であったり、使用する触媒が高価なものであったりするなど必ずしも工業的な製造方法として満足なものとはいえなかった。

【0006】

このため、簡単な工程で安価に高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を製造する方法が非常に切望されていたものの、未だ存在しなかった。

【0007】

ところで、上記のようにして製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体をさらにアミノ化合物と反応させることによって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、スケール防止剤、キレート剤、洗剤用ビルダーなどとして有用であることはよく知られている。その特徴の一つとしては、ポリスクシンイミド系（共）重合体で記載したのと同様、ポリアスパラギン酸誘導体として生分解性になるということがある。

【0008】

このようなポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を製造する代表的な方法としては、従来、ポリスクシンイミド系（共）重合体を固相のまま、あるいはポリスクシンイミド系（共）重合体をジメチルホルムアミド（DMF）やN-メチルピロリドンなどの有機溶剤に溶解してアミノ化合物と反応させる方法（例えば、特開平8-67, 752号公報）やポリスクシンイミドとアミノ酸とを水性媒体中で特定のpH値の条件下で反応させてポリスクシンイミド誘導体を製造する方法（特表平8-507, 558号公報）が報告されている。しかしながら、前者の方法では、ポリスクシンイミド系（共）重合体を固相で反応させると、反応が不均一になり均一な特性を有する誘導体を得られない、および発熱が激しく作業に危険が伴うという問題があった。この問題に加えて、反応に使用されるジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の有機溶媒は製造されるポリスクシンイミド誘導体と類似の極性を有した沸点が高いため、反応後に分離・精製するのが極めて困難であり、これにより、使用される用途が限定されていた。

【0009】

また、後者の方法では、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された形と等量で存在するようにpHを調節する工程が必須である。この工程では水酸化ナトリウム等のアルカリやアンモニアをpH調節剤として用いており、アミノ基によるイミド環の開環修飾が上記pH調節剤の塩基種と競合するが、一般的にアミノ酸の塩基性は低いので、ポリスクシンイミ

ドとアミノ酸との反応効率が低い、即ち、目的とするポリスクシンイミド系（共）誘導体の収率が十分でないという問題がある。上記問題に加えて、特表平 8-507, 558 号公報に記載の方法では、ポリスクシンイミド系（共）重合体のガラス転移温度（ T_g ）が分解温度より高く、ポリスクシンイミド系（共）重合体を溶融させるために加熱すると溶融する前に分解してしまうため、反応を 0～100℃という比較的狭い温度範囲で行う必要があるという欠点もあった。

【0010】

上記したように、ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の類似の極性及び高い沸点を有する有機溶媒を使用せず、pH調整工程を必要とせずに、分離・精製が簡単でかつ容易にかつ高い反応効率でポリスクシンイミド誘導体を製造できる方法はなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、上記課題を解決し、従来の反応方法に代わる新たなポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法およびこの方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を提供するものである。

【0012】

本発明の他の目的は、pH調整工程を必要とせずに（特殊なpH調節剤を使用せずに）、広範な温度範囲でポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応を行えるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法を提供するものである。

【0013】

本発明の更なる目的は、ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の類似の極性及び高い沸点を有する有機溶媒を使用せず、分離・精製が簡単でかつ容易にポリスクシンイミド誘導体を効率良く製造する方法およびこの方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

ポリスクシンイミド系（共）重合体のガラス転移温度（ T_g ）は分解温度より

高いため、ポリスクシンイミド系（共）重合体を溶融させるために加熱すると溶融する前に分解してしまうことはよく知られており、このため、従来は、反応温度範囲を比較的狭い範囲、例えば、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ に設定する必要がある。

【0015】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討を行った結果、常温、常圧下では溶解しないポリスクシンイミド系（共）重合体を低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱すると、 $90\sim 300^{\circ}\text{C}$ という広範な反応温度でも実質的に分解することなく流動化（一部溶融）状態を呈し（本明細書では、このような状態の物質を、単に「流動物」とも称する）、このような流動化状態のポリスクシンイミド系（共）重合体をルイス塩基と反応させることによって、ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体がジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等のポリスクシンイミド誘導体と類似の極性及び高い沸点を有する有機溶媒を何等使用することなく、容易にポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を製造できることが分かった。

【0016】

また、本発明者らは、上記したような方法を使用することにより、従来は必須に使用されたpH調節剤が不要であり、これにより、競合する塩基種が存在しないため、反応効率を有意に向上することができることをも発見した。

【0017】

このような知見に基づいて、本発明は完成された。

【0018】

すなわち、上記諸目的は、下記（ア）～（カ）によって達成される。

【0019】

（ア）ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱、反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法。

【0020】

（イ）前記ルイス塩基はアミノ（ $-\text{NH}_2$ ）基、イミノ（ $-\text{NH}-$ ）基、メルカプト（ $-\text{SH}$ ）基及びヒドロキシル（ $-\text{OH}$ ）基からなる群より選ばれる少な

くとも一の基を有する炭素原子数 1～18 の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素ならびにアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも一種である、前記（ア）に記載の方法。

【0021】

（ウ）前記溶媒は沸点が 50～150℃でありかつ 20℃での比誘電率が 20 以上である、前記（ア）または（イ）に記載の方法。

【0022】

（エ）前記溶媒は水である、前記（ウ）に記載の方法。

【0023】

（オ）ポリスクシンイミド系（共）重合体に対する低沸点かつ高比誘電率の溶媒の重量比が 0.1～1.0 である、前記（ア）から（エ）のいずれかに記載の方法。

【0024】

（カ）前記（ア）から（オ）のいずれかに記載の方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明を以下に詳しく説明する。

【0026】

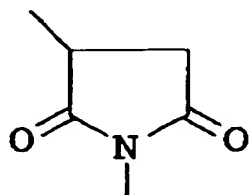
本発明の第一の概念によると、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法が提供される。

【0027】

本発明の製造方法において、原料として使用されるポリスクシンイミド系（共）重合体は、少なくとも下記式：

【0028】

【化 1】



【0029】

で示されるスクシンイミド環を繰返し単位として有するものであれば特に制限はなく、一般にポリスクシンイミド系（共）重合体と称せられているものを全て包含する。具体的には、ポリスクシンイミド、スクシンイミド環以外の繰返し単位を有するスクシンイミド共重合体、およびこれら重合体または共重合体のスクシンイミド環を適宜開環または変性したポリスクシンイミド誘導体を挙げることができる。この際、スクシンイミド環以外の繰返し単位を有するポリスクシンイミド系共重合体における繰返し単位としては、アミノ基、カルボキシル基と反応しうる官能基またはその塩を2個以上有するものであれば特に制限されないが、例えば、アミノ酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸アミド、ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩、アミノカルボン酸、アミノカルボン酸アミド、アミノカルボン酸のアンモニウム塩、ジカルボン酸、ジカルボン酸のアンモニウム塩、及びジカルボン酸アミドが挙げられ、これらの繰返し単位は、ポリスクシンイミド系共重合体中で、一種の成分のみが含まれてもあるいは2種以上の成分が混在して含まれてもよい。また、ポリスクシンイミド系共重合体を使用する際のスクシンイミド環以外の繰返し単位の含量は、特に制限されるものではないが、全体のポリスクシンイミド系共重合体に対して、通常、50%以下、好ましくは45%以下である。上記したポリスクシンイミド系（共）重合体のうち、ポリスクシンイミドが本発明において好ましく使用される。

【0030】

本発明において、原料として使用されるポリスクシンイミド系（共）重合体の分子量は、特に限定されるものではなく、いずれの分子量を有するポリスクシンイミド系（共）重合体も使用できる。具体的には、ポリスクシンイミド系（共）重合体の分子量は、300～1,000,000、好ましくは500～500,000、

000、より好ましくは1,000~100,000である。これらのうち、6,000~7,000程度の分子量を有するポリスクシンイミド系（共）重合体が製造可能ないしは一般に入手可能であるため、このようなポリスクシンイミド系（共）重合体をそのまま本発明において使用してもよい。なお、本明細書中に記載される分子量は、下記実施例に記載した方法と同様の方法によって測定された値である。

【0031】

本発明において、ポリスクシンイミド系（共）重合体の調製方法は特に制限されるものではなく、例えば、L-アスパラギン酸をリン酸の存在下または不存在下で加熱することによる（特公昭48-20,638号、及びP. Neri et al., J. Med. Chem., 16, 893 (1973)を参照）など、アスパラギン酸、（ポリ）アスパラギン酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウムまたはマレイン酸アミドを出発原料として従来公知の方法によって製造することができる。

【0032】

本発明において、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の分子量を向上するために、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の製造工程中にさらに鎖長延長剤および／または酸触媒を存在させてもよい。本明細書において、「鎖長延長剤」ということばは、アミノ基および／またはカルボキシル基と反応し得る官能基を有し、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体と反応しての繰返し単位を生成し得る有機化合物を意味する。

【0033】

本発明において使用される鎖長延長剤としては、アミノ基、カルボキシル基と反応しうる官能基またはその塩を2個以上有するものであれば特に制限されず、公知の高分子量化で使用するのと同様のものが使用できる。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド、アミノ酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸アミド、ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩、アミノカルボン酸、アミノカルボン酸アミド、アミノカルボン酸のアンモニウム塩、ジカルボン酸、ジカルボン酸のアンモニウム塩、ジカルボン酸アミド、アスパラギン酸モノアンモニウム、アスパラギン酸ジアンモニウム、アスパラギン酸モノアミド、アスパ

ラギン酸ジアミド、マレイン酸モノアンモニウム、マレイン酸ジアンモニウム、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸モノアンモニウム、フマル酸ジアンモニウム、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、ポリスクシンイミド、及びポリアスパラギン酸などが挙げられる。これらのうち、ポリスクシンイミド及びアスパラギン酸が好ましく使用される。

【0034】

本発明において使用される酸触媒としては、特に制限されず従来公知の酸触媒が使用できるが、具体的には、硫酸、リン酸、ホウ酸、及びパラトルエンスルホン酸、亜リン酸、亜リン酸エステルなど；好ましくはリン酸、ホウ酸が挙げられる。

【0035】

また、本発明において、鎖長延長剤を原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の製造工程中に存在させる際の鎖長延長剤の使用量は、高分子量化の程度などに応じて適宜決定することができるが、通常、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体に対して、重量比にして、1：0.001～1：1、好ましくは1：0.005～1：0.5である。さらに、酸触媒を製造工程中に存在させる際の酸触媒の使用量は、高分子量化の程度などに応じて適宜決定することができるが、通常、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体に対して、重量比にして、1：0.0005～1：1、好ましくは1：0.001～1：0.5である。なお、鎖長延長剤や酸触媒を原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に添加する時期は、特に制限されるものではなく、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体と共に一括して添加してもあるいは原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に一括して若しくは逐次的に添加してもよい。

【0036】

本発明によると、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱することにより、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体は流動化し、流動物を形成する。本明細書において、「流動化」及び「流動物」ということばは、原料としてのポリスクシンイミド系（共）重合体の一部は低沸点かつ高比誘電率の溶媒中に溶解した一部はそれ自体が溶融して、全体として均一な粘稠体（水飴状態）を形成させ

ること及び上記したような状態のものを意味する。

【0037】

本発明において使用される低沸点かつ高比誘電率の溶媒は、上記定義に該当するものであれば特に制限されずに使用することができるが、本発明において好ましく使用される溶媒は、50～150℃、より好ましくは60～145℃、最も好ましくは70～120℃の沸点を有することが好ましく、また、その20℃における比誘電率は、20以上、より好ましくは25以上、最も好ましくは30以上であることが好ましい。この際、溶媒の沸点が50℃未満であると、原料としてのポリスクシンイミド系（共）重合体が溶媒中で十分流動化せず、好ましくない。これに対して、溶媒の沸点が150℃を超えると、反応後の残った溶媒の除去が困難であり、やはり好ましくない。さらに、溶媒の20℃における比誘電率が20未満であると、溶媒と目的物であるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の親和性が下がり、反応時の均一性が著しく低下するので、好ましくない。

【0038】

本発明において使用されうるこのような低沸点かつ高比誘電率の溶媒の具体例としては、水、2，6-ジフルオロピリジン、ギ酸、ニトロメタン、アセトニトリル、アクリロニトリル、2-フルオロピリジン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びアセトンなどが挙げられる。これらのうち、水やギ酸が溶媒として好ましく使用され、さらに、引火の可能性がない点、毒性がなく安全性（作業時の安全性、環境へのやさしさ及び残留時の安全性など）が高い点および乾燥に特殊な設備を必要としない点などを考慮すると、水が特に好ましく使用される。なお、本発明において、上記した溶媒は、単独で使用してもあるいは2種以上の混合若しくは分散状態で使用されてもよい。

【0039】

または、本発明において、本発明による好ましい範囲を外れた沸点および／または比誘電率を有する他の溶媒を上記で例示した溶媒と所望の沸点及び比誘電率になるように混合または分散した溶媒を、本発明における低沸点かつ高比誘電率の溶媒として使用してもよい。例えば、沸点は50～150℃であるが比誘電率が20未満である溶媒の場合では、比誘電率が20以上になるように上記した低

沸点（50～150℃）かつ高比誘電率（20以上）の溶媒と混合またはこのような溶媒に分散させることにより調製してもよい。この際、本発明による好ましい範囲を外れた沸点および／または比誘電率を有する他の溶媒としては、ヘキサン、トルエンなどが挙げられる。

【0040】

また、本発明において、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の使用量は、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体を流動化する量であれば特に制限されないが、具体的には、重量比で、ポリスクシンイミド系（共）重合体1に対して、0.1～100、好ましくは0.2～50、より好ましくは0.3～20である。この際、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の使用量が0.1未満であると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が十分流動化されず、系の均一性が得られないので、好ましくない。これに対して、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の使用量が10を超えると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の十分な高分子量化が達成されず、不経済であり、やはり好ましくない。

【0041】

本発明において、「ルイス塩基」とは、ルイスによって定義された酸-塩基の概念における塩基に相当し、電子対供与体のことである。本発明の第三の概念において使用されるルイス塩基は、特に制限されず、公知の塩基が使用されるが、具体的には、アミノ（ $-NH_2$ ）基、イミノ（ $-NH-$ ）基、メルカプト（ $-SH$ ）基及びヒドロキシル（ $-OH$ ）基からなる群より選ばれる少なくとも一の基を有する炭素原子数1～18、好ましくは炭素原子数2～17の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素；およびアンモニアが挙げられる。より具体的には、アミノ（ $-NH_2$ ）基、イミノ（ $-NH-$ ）基、メルカプト（ $-SH$ ）基及びヒドロキシル（ $-OH$ ）基からなる群より選ばれる少なくとも一の基を有する炭素原子数1～18の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素としては、第1級アミン、第2級アミン、ジアミン、アルコール、ジアルコール、チオール、ジチオール、アミノアルコール、アミノチオール、ヒドロキシチオール、さらにより具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、

デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、オクタデシルアミン、アニリン、ベンジルアミン、*o*-、*m*-若しくは*p*-トルイジン等の第1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルアニリン、エチルアニリン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジアミルアミン等の第2級アミン；1，12-ジアミドデカン等のジアミン；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、ベンジルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、フェノール、1，2，4-ベンゼントリオール等のアルコール；グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール；メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、アリルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、ジメチルメルカプタン、ジエチルメルカプタン、ジプロピルメルカプタン、ジイソプロピルメルカプタン、ジブチルメルカプタン、ジアリルメルカプタン、ベンジルメルカプタン等のチオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、1-アミノ-2，2-ビス（アミノメチル）ブタン、テトラアミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン；ノルボルネンジアミン、1，4-ジアミノシクロヘキサン、1，3，5-トリアミノシクロヘキ

サン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン；塩基性アミノ酸もしくはそれらのエステル類；シスタミン等のモノアミノ化合物の分子1個又はそれ以上が1個又はそれ以上のジスルフィド結合した化合物及びその誘導体等のポリアミン；1，2-エタンジチオール、1，3-プロパンジチオール、1，4-ブタンジチオール、1，6-ヘキサンジチオール、ペンタエリスリチオール等の脂肪族ポリチオール；シクロヘキサンジチオール等の脂環式ポリチオール；キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール；トリメチロールプロパンストリス（チオグリコレート）、トリメチロールプロパンストリス（3-メルカプトプロピオネート）ペンタエリストールテトラキス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）ポリチオール等のエステル類等が挙げられる。または、リジン、シスチン、オルニチンに代表されるタンパク質構成アミノ酸又はそれらの塩若しくはエステル類をルイス塩基として使用してもよい。これらのうち、第1級アミン、第2級アミン、ジアミン、アルコール、チオール、アミノチオール及びアンモニア、特に第1級アミン、ジアミン及びアミノチオールが好ましく使用される。この際、ルイス塩基は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用してもよい。

【0042】

本発明において、ルイス塩基の使用量は、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基や目的とするポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の種類などに応じて適宜決定することができるが、通常、全スクシンイミド環の、0.1～100モル%、好ましくは0.5～90モル%、より好ましくは1～80モル%がルイス塩基で修飾される（ルイス塩基と反応する）ような量である。なお、「全スクシンイミド環のXモル%がルイス塩基で修飾される（ルイス塩基と反応する）」という表現は、原料としてのポリスクシンイミド系（共）重合体のスクシンイミド環のX%がルイス塩基で修飾される（ルイス塩基と反応する）」という意味である。この際、ルイス塩基の使用量が0.1モル%未満であると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体のスクシンイミド環が十分ルイス塩基で修

飾されず、目的生成物の収率が下がり好ましくない。これに対して、ルイス塩基の使用量が 1 0 0 モル%を超えても、ルイス塩基が修飾する原料ポリスクシンイミド系（共）重合体のスクシンイミド環が存在せず、目的生成物の収率が上がらず経済的に好ましくなく、また、未反応のルイス塩基が系内に残り、やはり好ましくない。

【 0 0 4 3 】

本発明の製造方法において、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下でポリスクシンイミド系（共）重合体を流動化状態にしてルイス塩基と反応を行なう点に特徴を有するが、その際、十分流動化するために原料ポリスクシンイミド系（共）重合体を予め低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱する工程を含むことが好ましい。その際の加熱温度は、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が流動物を形成する温度であれば特に制限はなく、通常、5 0 ～ 3 0 0 ℃、好ましくは 6 0 ～ 2 5 0 ℃、より好ましくは 7 0 ～ 2 1 0 ℃、および最も好ましくは 8 0 ～ 2 0 0 ℃である。この際、加熱温度が 5 0 ℃未満であると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が十分流動化せずに一部が粉末のまま分散してしまい、反応が容易に進行せず、均一な目的物が得られないので、好ましくない。これに対して、加熱温度が 3 0 0 ℃を超えると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が分解してしまったり、熱効率が悪く、不経済であり、やはり好ましくない。また、反応（加熱・流動化）時間は、通常、0. 5 ～ 7 2 時間、好ましくは 1 ～ 4 8 時間である。

【 0 0 4 4 】

また、本発明の製造方法において、流動化状態のポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応条件は、使用する原料〔ポリスクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基〕や低沸点かつ高比誘電率の溶媒の種類などによって異なり、ポリスクシンイミド系（共）重合体の流動化が維持される温度であれば特に制限されず、適宜選択される。例えば、アミン類をルイス塩基として使用する際には、反応温度は、5 0 ～ 3 0 0 ℃、好ましくは 5 5 ～ 2 5 0 ℃、より好ましくは 6 0 ～ 2 1 0 ℃であり、反応時間は、通常、0. 5 ～ 7 2 時間、好ましくは 1 ～ 4 8 時間である。また、アミン類以外のルイス塩基を使用する際には、反応温

度は、通常、90～300℃、好ましくは95～250℃、さらに好ましくは98～230℃であり、反応時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは1～48時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよい。生成物の品質の安定化を考慮すると、反応時の温度及び圧力を一定に維持することが望ましい。また、反応系の反応温度、圧力での溶媒の還流温度に設定することがより望ましい。

【0045】

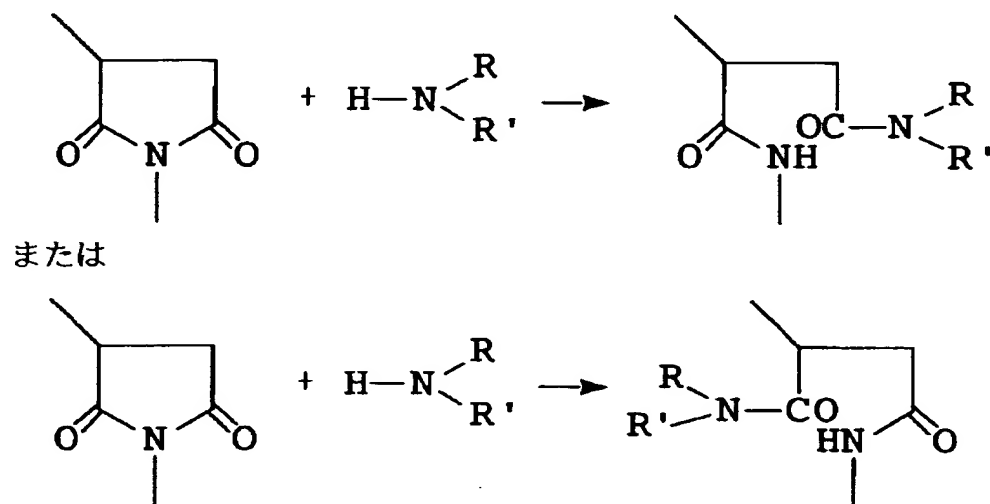
また、本発明において、ルイス塩基を原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に添加する時期は、特に制限されるものではなく、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で流動化状態になった原料ポリスクシンイミド系（共）重合体と共に一括して添加してもあるいは低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で流動化状態になった原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中の一括して若しくは逐次的に添加してもよいが、好ましくは逐次添加である。さらに、上記概念において、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応を促進するために、必要であれば、反応系中に酸触媒を使用してもよい。この際使用される酸触媒としては、特に制限されず従来公知の酸触媒が使用できるが、具体的には、硫酸、リン酸、ホウ酸、及びパラトルエンスルホン酸、亜リン酸、亜リン酸エステルなど；好ましくは亜リン酸、ホウ酸が挙げられる。

【0046】

本発明において、例えば、式： $\text{NH}(\text{R})(\text{R}')$ で表されるアミンをルイス塩基と用いた場合の、ポリスクシンイミド系（共）重合体内のスクシンイミド環の1繰り返し単位とルイス塩基との反応を下記式に示す。

【0047】

【化 2】



【0048】

本発明において、スクシンイミド環とルイス塩基と反応する割合は、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基及び低沸点かつ高比誘電率の溶媒の種類などによって異なるが、通常、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体内の全スクシンイミド環に対して、通常、1～100%、好ましくは5～90%である。

【0049】

本発明の第二の概念によると、上記方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を提供される。

【0050】

本発明の第二の概念によるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、上述したように、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下でポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを反応させることにより得られるものであり、その分子量は、使用する原料ポリスクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基や低沸点かつ高比誘電率の溶媒の種類や量などによって異なるが、通常、500～1,000,000、好ましくは1,000～500,000である。

【0051】

このようにして製造された本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体

は、様々な用途に使用でき、例えば、吸水性樹脂（材料）、洗浄剤、洗浄剤用ビルダー、スケール防止剤、キレート剤、保湿剤、分散剤及び肥料用添加剤などとして使用することができる。より具体的には、吸水性樹脂（材料）は、特開平 11-5840 号公報、特開平 11-5838 号公報、特開平 11-1559 号公報、特開平 11-1557 号公報、特開平 10-292044 号公報及び特開平 10-511423 号公報等の公知の方法により、本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を用いて製造される。

【0052】

また、本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、アルカリを加えて加水分解させると生分解性のポリアスパラギン酸となることから、廃棄処理が容易であり、生分解性樹脂材料として特に有用であるという利点を有する。

【0053】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0054】

なお、分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて下記の条件で測定した。また、検量線は、東ソー株式会社製のポリスチレンスタンダードを用いて作成した。サンプルの分子量については、どのサンプルもピークトップ分子量を分子量として採用した。

【0055】

＜分子量測定方法＞

検出器：RI

キャリアー：10mM LiBr N-メチルピロリドン溶液

カラム：Shodex KF-G

Shodex KF-805L

TOSOH TSK gel GMHHR-M

流量：0.7ml/min

温度：40℃

調製例 1

無水マレイン酸 245 g と水 500 g とをナス型フラスコに入れ溶解させた。これに 25% アンモニア水 170 g を突沸しないようにゆっくりと滴下した。均一になったら、ロータリーエバポレータで溶液を油浴の温度 100℃ で加熱しながら結晶析出するまで減圧濃縮した。得られたマレイン酸モノアンモニウムをステンレスパッドにあげ、熱風乾燥機を用いて温度 180℃ で 3 時間加熱した。冷却した後、分子量 3950 のポリスクシンイミド (PSI-1) を得た。

【0056】

次に、このようにして得られた PSI-1 10 g に水を 10 g 加え、130℃ で加熱したところ、均一なポリスクシンイミド流動物が得られた。

【0057】

調製例 2

L-アスパラギン酸 1 kg をステンレスパッドに入れ、これにさらに 1 kg の水を入れた。この混合物を熱風乾燥機で 205℃ で 18 時間加熱した後、冷却し、ポリスクシンイミド (PSI-2) を得た。このようにして得られた PSI-2 の分子量を測定したところ、8959 であった。

【0058】

実施例 1

調製例 1 で得られた PSI-1 10 g、水 10 g およびヘキサメチレンジアミン 23.24 g をナス型フラスコに入れ、オイルバスで温度 160℃ で加熱した。加熱開始後 5 分で流動化状態になった。バス温 105℃ で 1 時間 30 分、続いてバス温 175℃ で 15 分間、バス温 180℃ で 15 分間、バス温 190℃ で 1 時間 30 分とした。これにより、フラスコから水はおおむね除去され、33.5 g の固体を得た。この固体は、水、ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリドン、及びテトラヒドロフラン (THF) のいずれにも不溶性であった。架橋のため分子量はかなり大きくなっていると考えられた。

【0059】

実施例 2

調製例 1 で得られた PSI-1 5 g および水 5 g をナス型フラスコに入れ、オイルバス (バス温 130℃) で 5 分間加熱し流動化状態にした。これをオクタ

デシルアミン 1.35 g を加え、バス温 130℃ で 15 分、続いてバス温 140℃ で 1 時間 45 分に設定することにより水を留去して、5.1 g の固体を得た。この固体の分子量は 4538 であった。

【0060】

実施例 3

調製例 1 で得られた P S I - 1 5 g および水 5 g をナス型フラスコに入れ、オイルバス（バス温 130℃）で加熱した。加熱開始 5 分で流動化状態になった。これをオクタデシルアミン 6.74 g を加え、バス温 130℃ で 10 分、続いてバス温 150℃ で 10 分、180℃ で 40 分、190℃ で 10 分に設定することにより水を留去し、11.3 g の固体を得た。この固体の分子量は 4677 であった。

【0061】

実施例 4

調製例 1 で得られた P S I - 1 5 g、水 5 g および 1, 12-ジアミノドデカン 0.2 g をナス型フラスコに入れ、オイルバスでバス温 180℃ で加熱した。加熱開始 5 分で流動化状態になった。バス温 180℃ で 1 時間 50 分加熱して水を留去し、5.07 g の固体を得た。この固体の分子量は 4546 であった。

【0062】

実施例 5

調製例 1 で得られた P S I - 1 10 g、水 10 g および 1-ドデカンチオール 10.12 g を加えコンデンサ付きのセパラブルフラスコで攪拌しながら、140℃ で 5 分間加熱し、流動化状態にした後、パラトルエンスルホン酸 0.023 g を加える。3 時間後に熱媒温度を 170℃ にして 3 時間 30 分後にコンデンサをはずし、脱水する。6 時間後、固体 16.57 g を得た。

【0063】

実施例 6

調製例 1 で得られた P S I - 1 10 g、水 10 g および n-ヘキサノール 1.62 g を加えコンデンサ付きのセパラブルフラスコで攪拌しながら、140℃ で 5 分間加熱し、流動化状態にした後、パラトルエンスルホン酸 0.0476

gを加える。3時間後に熱媒温度を170℃にして3時間30分後にコンデンサをはずし、脱水する。6時間後、固体10.79gを得た。

【0064】

実施例1～6の結果を下記表1に要約する。

【0065】

【表1】

実施例	原料ポリシロキシ 分子量	ルイス塩基	ポリシロキシ誘導体 分子量
1	3950	ヘキサメチルジアミン	測定不能
2	3950	オクタデシルアミン	4538
3	3950	オクタデシルアミン	4677
4	3950	1,12-ジアミノドデカン	4546
5*	3950	1-ドデカンチオール	4180
6*	3950	n-ヘキサノール	3858

* 酸触媒として、パラトルエンスルホン酸を添加した。

【0066】

実施例7

内容量30mlのラボプラスミル（東洋精機社製）に、調製例1で得られたPSI-1 20g、85%リン酸5g、水10g、n-ブチルアミン5gの混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50rpm）しながら、230℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物25gが得られた。このようにして得られた生成物の分子量は4381であった。

【0067】

実施例8

内容量30mlのラボプラスミル（東洋精機社製）に、調製例1で得られたPSI-1 20g、85%リン酸5g、水10g、1,4-ブタンジオール5gの混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50rpm）しながら、230℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物25gが得られた。

。このようにして得られた生成物の分子量は4307であった。

【0068】

実施例9

内容量30mlのラボプラスミル（東洋精機社製）に、調製例1で得られたPSI-1 20g、85%リン酸5g、水10g、抱水ヘキサメチレンジアミン7.2gの混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50rpm）しながら、230℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物23gが得られた。このようにして得られた生成物は、ゲル化のため種々の溶媒に不溶であり、分子量を測定できなかったが、かなり大きくなっていると考えられた。

【0069】

実施例10

内容量30mlのラボプラスミル（東洋精機社製）に、調製例2で得られたPSI-2 15g、水20g、リジン1gの混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50rpm）しながら、150℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物15gが得られた。

【0070】

実施例11

内容量30mlのラボプラスミル（東洋精機社製）に、調製例2で得られたPSI-2 15g、水10gを仕込み、150℃で3分間攪拌した。系が粘稠になったところで、リジン1gと水10gの水溶液を添加した。次に、この混合物を攪拌（ローター回転数：50rpm）しながら、150℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物15gが得られた。

【0071】

実施例12

内容量30mlのラボプラスミル（東洋精機社製）に、調製例2で得られたPSI-2 10g、水6.7gを仕込み、150℃で3分間攪拌した。系が粘稠になったところで、リジン2gと水6.7gの水溶液を添加した。次に、この混合物を攪拌（ローター回転数：50rpm）しながら、150℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物15.5gが得られた。

【0072】

実施例 7～12 の結果を下記表 2 に要約する。

【0073】

【表 2】

実施例	原料ポリスクシンイミド 分子量	ルイス塩基	ポリスクシンイミド誘導体 分子量
7	3950	n-ブチルアミン	4381
8	3950	1,4-ブタンジオール	4307
9	3950	抱水ヘキサメチレンジアミン	測定不能
10	8959	リジン	
11	8959	リジン	
12	8959	リジン	

【0074】

【発明の効果】

上述したように、本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法は、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で、加熱、反応させることからなることを特徴とするものである。したがって、本発明の方法に従って低沸点かつ高比誘電率の溶媒を使用することによって、流動化状態の原料ポリスクシンイミド系（共）重合体をルイス塩基と均一反応系で反応させることができるので、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応効率を向上できる、すなわち、目的とするポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を高い収率で製造できる。

【0075】

また、従来ではポリスクシンイミドの分解しやすさにより反応を狭い（0～100℃）温度範囲で行われなければならなかったが、本発明の方法によると、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応が広範な温度範囲（50～300℃）で行うことが可能になり、また、従来は必須に使用された pH 調節剤が不要となり、これにより競合する塩基種が存在しないため、ポリスクシンイ

ミド系（共）重合体とルイス塩基との反応効率を有意に向上する、即ち、ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体をより高い収率で得ることができる。

【0076】

さらに、本発明の方法では、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応を低沸点かつ高比誘電率の（即ち、目的物との親和性の低い）溶媒の存在下で行うため、目的のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の溶媒からの分離が容易であるという利点も有する。

【0077】

本発明の方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、例えば、吸水性樹脂（材料）、洗浄剤、洗浄剤用ビルダー、スケール防止剤、キレート剤、保湿剤、分散剤及び肥料用添加剤など様々な用途に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 pH調節剤を使用せずに、広範な温度範囲（90～300℃）でポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応を行えるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱、反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	1991年 6月11日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒